

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-039760

(43)Date of publication of application : 10.02.1995

(51)Int.Cl.

B01J 35/04

B01J 35/04

B01D 53/86

(21)Application number : 05-188274

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 29.07.1993

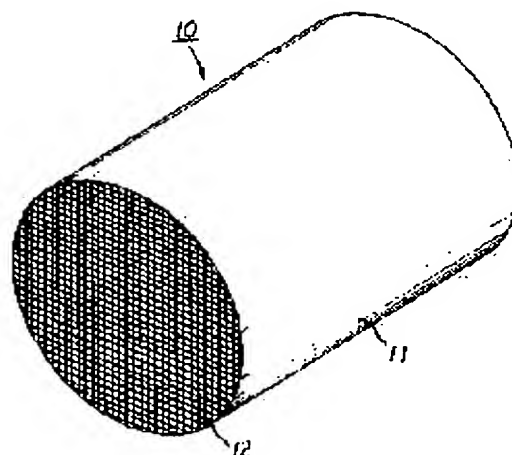
(72)Inventor : MACHIDA MINORU
YAMADA TOSHIO
ICHIKAWA YUKIHITO

(54) CERAMIC HONEYCOMB CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a ceramic honeycomb catalyst with a low heat capacity, which is carried in a ceramic honeycomb structure including thin partitions but having adequate isostatic breaking strength.

CONSTITUTION: In a ceramic honeycomb structure 10 of a catalyst carrier, the thickness of the peripheral wall 11 is at least 0.1mm, and the thickness (t) of the partition wall 12 which forms a passage inside the peripheral wall 11 is 0.050-0.150mm. The opening OFA and the bulk density G, when k = true specific gravity of a material - porosity of a material, satisfy the following expressions: $0.65 \leq OFA \leq -0.58 \times t + 0.98$ and $k \times \{1 - (-0.58 \times t + 0.98)\} \leq G \leq k \times 0.35$. The heat capacity of 1m³ of the catalyst carried in the honeycomb structure 10 is 450kJ/K or less. The honeycomb structure 10, containing the catalyst of low heat capacity, can have an A axis compressive strength of 50kgf/cm² or more and a B axis compressive strength 5kgf/cm² or more.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.07.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2892259

[Date of registration] 26.02.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-39760

(43) 公開日 平成7年(1995)2月10日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/04	3 0 1 C	8017-4G		
	P	8017-4G		
	Z A B	8017-4G		
B 0 1 D 53/86	Z A B			

B 0 1 D 53/ 36 Z A B C
 審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平5-188274

(22) 出願日 平成5年(1993)7月29日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 町田 實

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 山田 敏雄

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 市川 結輝人

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54) 【発明の名称】 セラミックハニカム触媒

(57) 【要約】

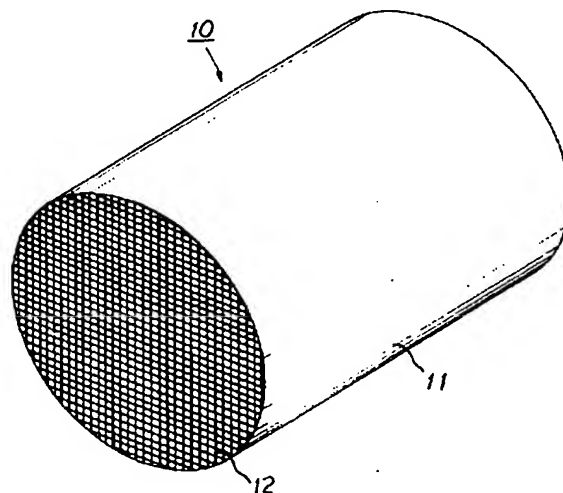
【目的】 隔壁が薄いにも拘わらず、十分なアイソスタティック破壊強度を有するセラミックハニカム構造体を触媒担体として具える、熱容量が小さいセラミックハニカム触媒を提案することである。

【構成】 触媒担体としてのセラミックハニカム構造体(10)は、周壁(11)の壁厚が少なくとも0.1mm、周壁(11)の内側で流路(13)を形成する隔壁(12)の壁厚(t)が0.050mm以上0.150mm以下であり、開口率OFAまたは嵩密度Gが、kを材料真比重×(1-材料気孔率)としたときに、それぞれ次式：

$$0.65 \leq OFA \leq -0.58 \times t + 0.98$$

$$k \times \{1 - (-0.58 \times t + 0.98)\} \leq G \leq k \times 0.35$$

を満足する。触媒成分をハニカム構造体(10)に担持させた状態での触媒の熱容量は、触媒容量1m³あたり450kJ/K以下とする。ハニカム構造体(10)は、触媒の熱容量が低いにも拘わらず、A軸圧縮強度を50kgf/cm²以上、B軸圧縮強度を5kgf/cm²以上とすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】周壁およびその内側に配置された隔壁を含み、これら隔壁の相互間に多角形断面のセルを流路として有する触媒担体としてのセラミックハニカム構造体と、該ハニカム構造体に担持された触媒成分とを具えるセラミックハニカム触媒であって、ハニカム構造体が次式：

$$0.050 \leq t \leq 0.150$$

$$0.65 \leq OFA \leq -0.58 \times t + 0.98$$

但し、 t は隔壁の壁厚〔mm〕

OFAはハニカム構造体の開口率

を満足し、周壁の壁厚が少なくとも0.1mmであり、50 kqf/cm²以上のA軸圧縮強度と5 kqf/cm²以上のB軸圧縮強度とを有し、さらに、前記触媒の熱容量が触媒容量1 m³あたり450 kJ/K以下であることを特徴とするセラミックハニカム触媒。

【請求項2】ハニカム構造体における隔壁の壁厚の上限値が0.124mm、開口率の下限値が0.70であり、前記触媒の熱容量の上限値が触媒容量1 m³あたり410 kJ/Kであることを特徴とする、請求項1記載のセラミックハニカム触媒。

【請求項3】周壁およびその内側に配置された隔壁を含み、これら隔壁の相互間に多角形断面のセルを流路として有する触媒担体としてのセラミックハニカム構造体と、該ハニカム構造体に担持された触媒成分とを具えるセラミックハニカム触媒であって、ハニカム構造体が次式：

$$0.050 \leq t \leq 0.150$$

$$k \times \{1 - (-0.58 \times t + 0.98)\} \leq G \leq k \times 0.35$$

但し、 t は隔壁の壁厚〔mm〕

G はハニカム構造体の嵩密度

k は材料真比重 \times (1-材料気孔率)

を満足し、周壁の壁厚が少なくとも0.1 mmであり、50 kqf/cm²以上のA軸圧縮強度と5 kqf/cm²以上のB軸圧縮強度とを有し、さらに、前記触媒の熱容量が触媒容量1 m³あたり450 kJ/K以下であることを特徴とするセラミックハニカム触媒。

【請求項4】ハニカム構造体における隔壁の壁厚の上限値が0.124mm、嵩密度 G の下限値が $k \times 0.30$ であり、前記触媒の熱容量の上限値が触媒容量1 m³あたり410 kJ/K以下であることを特徴とする、請求項3記載のセラミックハニカム触媒。

【請求項5】前記ハニカム構造体の横断面内で任意の単位隔壁の両面に内接する円の中心を連ねた線を当該隔壁の中心線とすると、中心線上の任意の2点間の中心線長さと該2点間の直線距離との長さ比が1以上1.10以下であることを特徴とする、請求項1又は3に記載のセラミックハニカム触媒。

【請求項6】前記ハニカム構造体の横断面内で任意の単位隔壁の両面に内接する円の中心を連ねた線を当該隔壁

の中心線とすると、中心線上の任意の2点間の中心線長さと該2点間の直線距離との長さ比が1.10を超え、かつ、1.15以下である隔壁の総数が、全隔壁数の1%以下であることを特徴とする、請求項1又は3に記載のセラミックハニカム触媒。

【請求項7】前記ハニカム構造体の任意のセルにおいて、当該セルを構成する各単位隔壁の両側の交点内で少なくとも3コーナーに内接する最大内接円の中心を当該セルの格子点とすると、相対する格子点を結ぶ各対角線において、最大長さと最小長さとの長さ比が、四角形セルの場合に1以上1.73以下、六角形セルの場合には1.15以上1.93以下であることを特徴とする、請求項1又は3に記載のセラミックハニカム触媒。

【請求項8】前記ハニカム構造体の流路方向における隔壁の欠損により任意の横断面内で空隙を生じた隔壁の総数が、ハニカム構造体の横断面における全隔壁数の1%以下であることを特徴とする、請求項1又は3に記載のセラミックハニカム触媒。

【請求項9】前記ハニカム構造体の最外周から内側に20セル入った全周領域内で、流路方向における隔壁の欠損により任意の横断面内で空隙を生じた隔壁の総数が、ハニカム構造体の横断面における全隔壁数の0.5%以下であることを特徴とする、請求項1又は3に記載のセラミックハニカム触媒。

【請求項10】前記ハニカム構造体が一体押出成形されたものであることを特徴とする、請求項1又は3に記載のセラミックハニカム触媒。

【請求項11】内燃機関の排ガス浄化システム用触媒であることを特徴とする、請求項1又は3に記載のセラミックハニカム触媒。

【請求項12】前記ハニカム構造体は貫通孔が四角形断面であってコージェライトよりなり、前記触媒が自動車用の排ガス浄化システムに設けられるものであることを特徴とする、請求項1又は3に記載のセラミックハニカム触媒。

【請求項13】前記ハニカム構造体がムライト、アルミナ、炭化珪素、窒化珪素、ジルコニアよりなる群から選ばれた少なくとも1種よりなることを特徴とする、請求項1又は3に記載のセラミックハニカム触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、外壁とも称される周壁およびその内側に配置された隔壁を含み、隔壁を隔てて流路方向に多数の多角形断面を有するセル状の貫通孔を隣接させてなる触媒担体としてのセラミックハニカム構造体と、該ハニカム構造体に担持された触媒成分とを具えるセラミックハニカム触媒に関するものである。

【0002】

【背景技術】上述した構成を有するセラミックハニカム触媒は、例えば、自動車用排ガス浄化システムにおける

触媒として広く使用されている。触媒担体としてのセラミックハニカム構造体は、高い開口率に由来して排ガスを通過させる場合の圧力損失が低く、優れた排ガス浄化性能を発現するものとして広範に普及するに至っている。なお、従来より実用に供されているセラミックハニカム構造体は、隔壁の壁厚が0.170mm、セル密度が1cm²あたり60個とされている。

【0003】最近における環境問題がらみの排ガス規制強化、例えば、米国における排ガス評価試験モードの一つであるL A-4モードにおけるハイドロカーボン(HCとも言う)排出総量低減の要請に伴い、セラミックハニカム構造体には従来以上に卓越した排ガス浄化性能の実現が期待されている。特に、エンジンをスタートしたばかりの状態、いわゆるコールドスタート時では触媒があまり暖まっていないために十分に活性化しておらず、浄化効率の低下が著しい。このため、コールドスタート時における触媒の早期活性化が排ガス規制をクリアするための最重要課題とされている。このような観点から、一般論として、セラミックハニカム構造体における隔壁をより薄く形成し、開口率を一層高めて圧力損失を低下させると共に構造体重量を軽減し、触媒の熱容量を低下させて触媒の昇温速度を高めることが提案されている。この場合には、大きな幾何学的表面積が得られることから、ハニカム構造体の小型化も期待することができ、その反面、隔壁が薄いセラミックハニカム構造体は、構造体としての強度の指標であるアイソスタティック破壊強度についての所定の最低保証値の達成が困難となるために慎重な取り扱いを必要とし、また、触媒コンバータケーシング内に保持し、実使用下において振動等によりハニカム構造体が動くことのないようにする装着作業、いわゆる「キャニング」に際して触媒担体の損傷を生じかねない。キャニングは、ハニカム構造体の外周面で保持するのが主流であるが、流路方向での保持または外周面と流路方向での組み合わせ保持方式が採用される場合もある。なお、上述した最低保証値は、一般にアイソスタティック破壊強度で5 kgf/cm²以上、好適には10 kgf/cm²以上必要とされている。そして、従来、セラミックハニカム構造体における隔壁の薄壁化と、十分なアイソスタティック破壊強度の実現とは、互いに二律背反的な問題点として一般に認識されていたのであり、従来、隔壁厚さ0.170mm未満のセラミックハニカム構造体において実用に供することができるものは得られていなかったのである。

【0004】

【発明の開示】したがって、本発明の課題は、上述した問題点を一挙に解消し得る新規な着想に立脚し、十分なアイソスタティック破壊強度を有するにも拘わらず隔壁が薄いセラミックハニカム構造体を触媒担体として具える、熱容量の小さいセラミックハニカム触媒を提案することである。

【0005】本発明によるセラミックハニカム触媒の基本的特徴は、触媒担体としてのセラミックハニカム構造体が、従来にない薄い隔壁厚さと好適な開口率とを有し、次式：

$$0.050 \leq t \leq 0.150$$

$$0.65 \leq OFA \leq -0.58 \times t + 0.98$$

但し、tは隔壁の壁厚〔mm〕

OFAはハニカム構造体の開口率

を満足し、周壁の壁厚が少なくとも0.1mmであり、50 kgf/cm²以上のA軸圧縮強度と5 kgf/cm²以上、好適には10 kgf/cm²以上のB軸圧縮強度とを有し、さらに、前記触媒の熱容量が触媒容量1m³あたり450 kJ/K以下、好適には410 kJ/K以下である点に存する。

【0006】また、本発明によるセラミックハニカム触媒の他の基本的特徴は、触媒担体としてのセラミックハニカム構造体が、従来にない薄い隔壁厚さと好適な開口率とを有し、次式：

$$0.050 \leq t \leq 0.150$$

$$k \times \{1 - (-0.58 \times t + 0.98)\} \leq G \leq k \times 0.35$$

但し、tは隔壁の壁厚〔mm〕

Gはハニカム構造体の嵩密度

kは材料真比重×(1-材料気孔率)

を満足し、周壁の壁厚が少なくとも0.1mmであり、50 kgf/cm²以上のA軸圧縮強度と5 kgf/cm²以上、好適には10 kgf/cm²以上のB軸圧縮強度とを有し、さらに、前記触媒の熱容量が触媒容量1m³あたり450kJ/K以下、好適には410 kJ/K以下である点に存する。

【0007】ここに、A軸圧縮強度とは、社団法人自動車技術会発行の自動車規格であるJASO規格M505-87に規定されている圧縮強度を指し、ハニカム構造体の流路方向、すなわち横断面に対して垂直方向に圧縮荷重を負荷したときの破壊強度である。また、B軸圧縮強度とは、ハニカム構造体の横断面に平行で隔壁に対して垂直をなす方向に圧縮荷重を負荷したときの破壊強度であって、同じく前記JASO規格に規定されているものである。さらに、アイソスタティック強度とは、ハニカム構造体にアイソスタティック、すなわち等方的な静水圧荷重を負荷したときの圧縮破壊強度であって、破壊が発生したときの圧力値で示され、これも前記JASO規格に規定されている。A軸圧縮強度は流路方向に圧縮荷重を負荷するので、隔壁の変形程度等のハニカム構造の不具合の影響はあまり受けず、材料強度と強い相関を持つものである。これとは対照的に、B軸圧縮強度は材料強度にも依存するが、隔壁の変形程度等のハニカム構造の不具合の影響を強く受ける。この点においてはアイソスタティック強度も同様であり、したがってアイソスタティック強度およびB軸圧縮強度はいずれも構造体の強度特性の指標となるが、B軸圧縮強度は周壁のない状態で測定されるので周壁構造の影響が除外される。言うまでもなく、周壁は内部のハニカム構造を外圧から保護

する外殻としての機能を発揮するものであり、その外周面でキャニング時の荷重を受け持っている。周壁が破壊すると、その内側の周囲の隔壁も異常な荷重を受けて連鎖的な破壊を始めるため、周壁は重要な役割を担うものである。アイソスタティック強度およびB軸圧縮強度の両者間には、荷重負荷状態が異なり発生する応力分布も異なることもあり、明確な相関は認められないが、B軸圧縮強度が高いほどアイソスタティック強度も高くなる傾向にある。前述したとおり、A軸圧縮強度およびB軸圧縮強度は、ハニカム構造の強度特性の基本的な指標であり、A軸圧縮強度は主に材料強度面の影響度合を示し、B軸圧縮強度はハニカム構造面の影響度合を示すものである。そして、構造体としての実用的な強度特性を示すアイソスタティック強度は、材料およびハニカム構造、さらには周壁厚さに代表される周壁構造の影響が互いにかみ合った結果として現れるものである。なお、周壁厚さは、成形性の面からも0.15 mm以上とするのが好適である。

【0008】本発明は、セラミックハニカム触媒における触媒担体としてのセラミックハニカム構造体の隔壁を、従来既知のものと対比して薄壁として構成することにより、開口率を高めて圧力損失を低減させると共に、触媒担体としてのハニカム構造体の熱容量、ひいては触媒の熱容量を低下させるものである。触媒の熱容量が小さいほどコールドスタート時における触媒温度上昇が速くなり、触媒がより早期に活性化し始めるので、排ガス浄化性能が向上することは、言うまでもない。さらに、本発明は、隔壁の壁厚とハニカム構造体の開口率および／または高密度との間に前述した一定の条件を満足させることにより、隔壁が薄壁であるにも拘わらず、実用上満足すべき圧縮強度特性を実現するものである。

【0009】前述した基本的特徴を有する本発明のセラミックハニカム触媒において、触媒担体としてのハニカム構造体における隔壁の壁厚 t の上限値を0.150mm、好適には0.124 mmとし、開口率OFA の下限値を0.65、好適には0.70とし又は高密度Gの上限値を $k \times 0.35$ 、好適には $k \times 0.30$ とした構成は、次の理由により、実用的見地から有利である。すなわち、壁厚 t を0.124 mm以下とする場合には、ハニカム構造体を触媒担体として使用する場合に、実用上満足すべき圧縮強度特性を実現しつつ、特に優れた排ガス浄化性能が実現される。これに加えて、ハニカム構造体の開口率を下限側において0.70以上とし又はハニカム構造体の高密度Gを上限側において $k \times 0.30$ 以下とする場合には、優れた圧力損失特性および排ガス浄化性能を実現しつつ、満足すべき圧縮強度特性を実現することが可能となる。さらに付随的な効果として、ハニカム構造体の重量が軽減されるので、例えばセラミックハニカム触媒を自動車用排ガス浄化システムにおける触媒として使用する場合には自動車の車体重量軽減にも寄与し、ひいては燃費の向上効果を期待できる

点が挙げられる。

【0010】

【実施例】以下、本発明を図面について一層詳細に説明する。

【0011】図1は、本発明の一実施例によるセラミックハニカム構造体10を示すものである。ハニカム構造体10は、周壁11と、その内側に配置された隔壁12とを具え、これら隔壁12の相互間に多角形断面、例えば三角形、四角形又は六角形断面のセル13を流路として有するものである。ハニカム構造体10の外形形状は、図1に示す流路方向に垂直な断面における断面形状が円形（ラウンド形）のものの外、長円形若しくは楕円形をしたオーバル形のものの又はその他の異形断面形のものも実用に供されている。また、ハニカム構造体10の外形形状は、流路方向軸線が真直のものに止まらず、流路方向軸線が曲がったものも既知である。ハニカム構造体10は、例えば自動車用排ガス浄化システムにおける触媒担体用であり、コーゼライト、ムライト、アルミナ、炭化珪素、窒化珪素又はジルコニアよりなる一体押出成形品であり、実質上は、主に耐スポーリング特性面から低熱膨張、低ヤング率材料であるコーゼライトの一体押出成形品であって四角形断面の貫通孔を有するものが主流である。本発明によるハニカム構造体10を触媒担体用として使用する場合には、例えば、隔壁12の表面に γ -アルミナ等の基材を少なくとも触媒容量に対して 100g/l 以上コーティングした後、Pt, Rh, Pdのうち少なくとも1種の貴金属よりなる触媒活性成分を少なくとも触媒容量に対して 2g/l 以上担持させる。この場合、ハニカム構造体10に上記のごとき基材および触媒活性成分をコーティングしてなるセラミックハニカム触媒の熱容量を、触媒容量1 m^3 あたり450 kJ/K以下、好適には 410 kJ/K 以下とする。

【0012】本発明においては、セラミックハニカム構造体10のA軸圧縮強度を50 kgf/cm²以上、B軸圧縮強度を5 kgf/cm²以上、好適には10 kgf/cm²以上とする。そして、ハニカム構造体10の周壁11の壁厚を少なくとも0.1 mm、隔壁12の壁厚 t （図2参照）を0.050 mm以上0.150 mm以下とする。この場合において、ハニカム構造体10の開口率OFA および高密度Gは、それぞれ次式：

$$0.65 \leq \text{OFA} \leq -0.58 \times t + 0.98$$

$$k \times \{1 - (-0.58 \times t + 0.98)\} \leq G \leq k \times 0.35$$

を満足する構成とする。ここに、 k は材料真比重 \times （1-材料気孔率）である。言うまでもなく、ハニカム構造体10における開口率OFA および高密度Gは、材料の真比重および気孔率を既知としたときに、いずれか一方が規定されれば他方が自づから規定される相補的な関係を有するものである。本発明による壁厚 t と開口率OFA および高密度Gとの関係はそれぞれ図3および図4に示すとおりであり、上記の条件を満足する領域は図3および図4における斜線領域である。なお、上式における開口

率OFA の上限値 ($-0.58 \times t + 0.98$) は、図5に示すように、ハニカム構造体における壁厚 t を変えて開口率と周壁の局所的な変形との関係を調査してその変形程度により可否を判定した結果に基づく近似式である。すなわち、ハニカム構造体は、図6Aに示すように押出成形直後に一旦周壁外面を受台にあてて保持しつつ次工程に搬送されるが、この搬送に際して図6Bに模式的に示すように周壁の局所的な変形を生じることがある。このように周壁が局所的に変形すると、キャニング時にハニカム構造体の片当たりを生じたり、変形を生じた周壁近傍の隔壁が追従して変形したりするため、アイソスタティック強度の低下を招き、ハニカム構造体が破損する危険が高まる。それゆえに、ハニカム構造体における開口率との関連における周壁の変形程度に着目して可否を判定したものである。開口率OFA の値が増加するほどセル密度が低下し、ハニカムを構成する隔壁の数が減少して周壁を支持している隔壁の間隔(セルピッチ)が広がる。ハニカム構造体における開口率と隔壁間隔との関係は、図7に示すとおりである。図7からは、どの隔壁厚さの場合でも、隔壁間隔がある開口率において急激に大きくなることが明らかである。この開口率と隔壁厚さとの関係について更に検討を重ねたところ、開口率 OFAが $-0.58 \times t + 0.98$ を超えるようになると隔壁間で支えられている周壁がたわみ易くなり、その結果として周壁の局所的な変形が生じ易くなり、ひいては周壁を支えていた隔壁も周壁に追従して変形するためにアイソスタティック強度の低下を招く場合もあることを確認した。もし、隔壁や周壁が変形を生じておらず、理想的に正確な形状を有していれば、アイソスタティック荷重の負荷によりハニカム構造体には圧縮応力場が支配的に作用するが、変形が生じているとその箇所引張応力が発生することがあり得るので、この場合にはアイソスタティック強度が引張応力に支配されることになり、したがって急激な強度低下を招くことになる。

【0013】上述した条件を満足するセラミックハニカム構造体10を触媒担体として有する本発明によるセラミックハニカム触媒の優れた機能的特性につき、実験結果に基づいて説明すれば、下記のとおりである。

【0014】先ず、本発明によるセラミックハニカム触媒におけるセラミックハニカム構造体10の圧力損失特性と開口率との関係について説明する。図8は、ハニカム構造体における圧力損失特性の測定装置20を示す。測定装置20は送風機21、整流部22および測定部23を具え、測定部23内に測定対象としてのハニカム構造体24を接続し、送風機21により整流部22を介して空気を圧送してハニカム構造体24に通すと共にハニカム構造体24の前後の圧力差、すなわち圧力損失をマノメータ25により測定するものである。この測定装置20を使用し、サイズ(断面積、容量)が一定で開口率のみが相違する一群のセラミックハニカム構造体につき、空気流量を変化させて圧力

損失特性を測定した。その測定結果は、図9に示すとおりである。図9からも、開口率が小さくなるにつれて圧力損失の高まることが明らかである。また、図10は上述したものと同一の測定対象群につき、空気流量を一定($5 \text{ m}^3/\text{min}$)としたときの開口率変化に伴う圧力損失の変化を示すものである。図10からは、圧力損失の上昇傾向が開口率70%以下、特に65%以下において顕著となることが認められる。この結果から、開口率の下限値は65% ($=0.65$)、好適には70% ($=0.70$) であることが必要である。

【0015】次に、本発明によるセラミックハニカム触媒におけるセラミックハニカム構造体10がエンジン出力特性に及ぼす影響を、開口率との関連において説明する。図11は、エンジン実機によるハニカム構造体の試験装置30を示すものである。この試験装置30は、6気筒3000ccのガソリンエンジン31に長さ50cmの排気マニフールド32を接続し、排気マニフールド32の直下に測定対象としてのハニカム構造体を含むコンバータ33を配置し、その下流側に容量1700ccの床下コンバータ34およびマフラー35を接続すると共にエンジン31の出力軸に動力計36を結合したものである。試験装置30を使用して、マニフールド直下のコンバータ33として、サイズが一定(容量1700cc)で開口率のみが相違するセラミックハニカム構造体よりなる触媒担体を装備した一群のコンバータにつき、エンジン31の最大出力時におけるエンジン出力を動力計36により測定した。その測定結果は、図12に示すとおりである。図12からは、エンジン出力の低下傾向が開口率70%以下、特に65%以下において顕著となることが認められる。

【0016】次に、自動車用排ガス浄化システムに本発明によるセラミックハニカム触媒を装備したときの排ガス浄化性能について説明する。一般に実車の排ガス測定は、所定の走行試験モードに規定する車速パターンでの運転状態で行うものである。図13Aは車両走行試験モードの代表例としてのL A-4モードに基づく車速パターンを示す線図であり、図13BはL A-4モードにおける初期505秒間での車速パターンを示す詳細図である。6気筒2500ccのガソリンエンジンを搭載した供試車両における排気マニフールド直下のコンバータとして、サイズ(容量1200cc)およびセル密度($60 \text{ 個}/\text{cm}^2$)が一定で隔壁の壁厚のみが相違するセラミック触媒担体を装備した一群のコンバータにつき、L A-4モードにおける初期505秒間でのハイドロカーボン(HC)累積排出量を測定した。その測定結果は、図14に示すとおりである。図14からは、隔壁が薄いほどハイドロカーボン排出量が減少することが認められる。また、図15は、上述した測定対象コンバータ群につき、L A-4モードにおける初期505秒間でのハイドロカーボン排出量を示すものである。図15からは、隔壁が薄いほどハイドロカーボン排出量が減少し、その減少傾向は壁厚0.124 mm以下において

顕著となることも認められる。さらに、ハイドロカーボン排出量と触媒熱容量との関係について調査したところ、図16に示すように、熱容量が小さいほどハイドロカーボン排出量が減少し、その減少傾向は熱容量が $450\text{kJ}/\text{m}^3\text{K}$ 以下、好適には $410\text{kJ}/\text{m}^3\text{K}$ 以下において顕著となることが判明した。また、触媒熱容量と、Baq A 2 山目までにおける各エミッション成分 (NO_x , CO , HC) についての浄化効率との関係を調査したところ、図17に示すように、いずれのエミッション成分についても熱容量が小さいほど浄化効率が向上し、その向上傾向は熱容量が $450\text{kJ}/\text{m}^3\text{K}$ 以下、好適には $410\text{kJ}/\text{m}^3\text{K}$ 以下において顕著となることが判明した。

【0017】自動車用排ガス浄化システムのコールドスタート時における浄化性能は、触媒担体自体の昇温特性の優劣によって左右され、触媒担体の高密度、したがって触媒の熱容量が小さいほど優れた浄化性能が得られる。そこで、6気筒2500ccのガソリンエンジンを搭載した供試車両における排気マニフォールド直下のコンバータとして、サイズ（容量1200cc）およびセル密度（ $60\text{個}/\text{cm}^3$ ）が一定で隔壁の壁厚が相違するセラミック触媒担体を装備した複数のコンバータにつき、LA-4モードにおける初期505秒間での触媒担体の温度変化を、担体中央部の排ガス入口側から15mmの位置で測定した。その測定結果は、図18に示すとおりである。図18からは隔壁が薄いほど、したがって高密度が小さいほど担体の昇温特性の向上することが認められる。また、図18からはメタルハニカム触媒はセラミックハニカム触媒よりも昇温速度の低いことも認められる。これは、メタルはセラミックよりも熱伝導率が高く、その結果としてセラミックよりも昇温過程における放熱量が多いことに由来するものと考えられる。

【0018】さらに、6気筒2500ccのガソリンエンジンを搭載した供試車両における排気マニフォールド直下のコンバータとして、セラミックハニカム触媒担体を装備したコンバータと、メタルハニカム触媒担体を装備したコンバータとにつき、LA-4モードにおける初期505秒間でのエミッション (NO_x , CO , HC) の排出量を測定した。その測定結果は、図19の棒グラフに示すとおりである。この測定結果からも、メタルハニカム触媒担体に対するセラミックハニカム触媒担体の排ガス浄化性能における優位性は明らかである。

【0019】前述したとおり、本発明によるセラミックハニカム触媒における触媒担体としてのセラミックハニカム構造体は、A軸圧縮強度が $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上、B軸圧縮強度が $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上のものである。セラミックハニカム構造体における圧縮強度特性の向上を目指して発明者らが鋭意検討および実験を重ねたところ、ハニカム構造体の製造段階で隔壁に変形・欠損が生じると圧縮強度の低下につながり、優れた圧縮強度特性を実現するには隔壁の変形度および欠損度合をそれぞれ定量的に所定

の範囲内に維持することが特に重要であることを知見した。

【0020】まず、隔壁の変形の一態様としての曲がり変形について説明する。かかる曲がり変形は、例えばセラミックハニカム構造体の内部に発生することもあるが、周壁との接合部近傍における隔壁に生じ易く、ハニカム構造体を流路方向から観察したときに隔壁の湾曲として認識し得るものである。この場合、図20に示すように、ハニカム構造体における任意の貫通孔を形成する隔壁（「単位隔壁」と言う。）であって、例えば弧状に曲がり変形を生じた隔壁の両面に内接する円の中心を連ねた線を当該隔壁の中心線と定義し、中心線上の任意の2点間の直線距離 L と当該2点間の中心線長さ L_s との長さ比、すなわち例えば図21Aに例示される長さ比 L_s/L に着目して曲がり変形の程度を定量化する。長さ比 L_s/L を算出する中心線上の2点は、長さ比 L_s/L が最大となるように選ぶ。隔壁の曲がり変形の形態は、全長にわたって湾曲した弧状の外、図21Bおよび図21Cに示すように折線状又は部分的に湾曲しているものもある。本発明においては、長さ比 L_s/L をハニカム構造体におけるほぼ全数の隔壁について1以上1.10以下とし、また、長さ比 L_s/L が1.10を超え、かつ、1.15以下である隔壁の総数を、全隔壁数の1%以下とするものである。図22は、一担体中における隔壁の変形量、すなわち長さ比 L_s/L の最大値とアイソスタティック強度との関係を示すグラフである。アイソスタティック破壊試験を行うに先立ち、予め、破壊点になると予測される変形の大きな隔壁について長さ比 L_s/L を測定した。その後、アイソスタティック破壊試験を行い、破壊点における隔壁の長さ比 L_s/L とアイソスタティック強度との関係を隔壁の壁厚を変えて調査した。ここに、アイソスタティック破壊試験に供したハニカム構造体は、いずれも外径約100mmのラウンド形状を有する標準サイズのものである。図22における上側の曲線は壁厚の厚い隔壁についてのデータを、また、下側の曲線は壁厚の薄い隔壁についてのデータをそれぞれ示す。この調査から、長さ比 L_s/L が1.10以下になるとアイソスタティック強度が急激に増加する傾向にあることが判明した。図23は、一つのハニカムの任意の横断面内における曲がり変形を生じた隔壁の発生割合、すなわち幾つの長さ比 L_s/L の隔壁が、いかなる頻度で存在するかを模式的に示すグラフである。長さ比 L_s/L が1.10以下の隔壁しか存在しないハニカム構造体もあれば、長さ比 L_s/L が1.10以上の隔壁を含むハニカム構造体もあることは、言うまでもない。さらに、図24は、長さ比 L_s/L が1.10を超え、かつ、1.15以下の隔壁の総数が全隔壁数に占める数量割合（%）とアイソスタティック強度との関係を示すグラフである。図24における上側の曲線は壁厚の厚い隔壁についてのデータを、また、下側の曲線は壁厚の薄い隔壁についてのデー

タをそれぞれ示す。このグラフからは、当該数量割合が1.0%以下になるとアイソスタティック強度が急激に増加する傾向にあることが認められる。その理由は、次のとおりである。すなわち、曲がり変形を生じた隔壁の存在割合が増加すると、図25Aに示すように変形した隔壁同志が密集する場合、換言すれば変形隔壁が2個以上連続する場合が確率的に多くなり、大きく変形した隔壁同志が隣り合うことも起こり得る。このように変形した隔壁が密集する場合と、図25Bに示すように変形した隔壁がある距離をおいて散在している場合とでその部位の局部的な構造強度を比較すると、隔壁が密集しているほうがセルが押し潰され易く、構造強度が低下することは明らかである。そして、変形した隔壁が密集しているハニカム構造体についてアイソスタティック破壊試験を行うと、このような強度の低い箇所が破壊点となるので、アイソスタティック強度も低下する。前記数量割合が1.0%を超えると、確率的に曲がり変形を生じた隔壁の密集部が存在し易くなり、アイソスタティック強度が低下する。逆に、前記数量割合が1.0%以下である場合には、確率的に曲がり変形を生じた隔壁の密集部が存在しにくくなり、変形隔壁が散在し、局部的に見ても構造強度が向上するのでアイソスタティック強度が向上するものである。

【0021】次に、隔壁の変形の別の態様としての潰れ変形について説明する。この潰れ変形は、上述した隔壁の曲がり変形とは異なり、隣接する隔壁の交差角変化として生じる。すなわち、例えば四角形セルの場合に潰れ変形は、セル形状の菱形化として生じるものである。この場合、図26に示すように、ハニカム構造体における任意のセルについて、当該セルを構成する各単位隔壁の両側の交点内で少なくとも3コーナーに内接する最大内接円の中心を当該セルの格子点とすると、相対する格子点を結ぶ各対角線において、最大長さ L_{max} と最小長さ L_{min} との長さ比 L_{max}/L_{min} に着目して変形を定量化する。本発明においては、この長さ比を図27に示す四角形セルの場合には1以上1.73以下、図27Aおよび図27Bに示す六角形セルの場合には1.15以上1.93以下とする。図28および図29は、それぞれ、隔壁の壁厚を変えたときの四角形セルおよび六角形セルにおける対角線の長さ比 L_{max}/L_{min} とアイソスタティック強度との関係を示すグラフである。図28および図29における上側の曲線は壁厚の厚い隔壁についてのデータを、また、下側の曲線は壁厚の薄い隔壁についてのデータをそれぞれ示す。これらのグラフから、長さ比 L_{max}/L_{min} が四角形セルの場合に1.73以下、六角形セルの場合には1.93以下となるとアイソスタティック強度が急激に増加する傾向にあることが認められる。

【0022】また、隔壁の前述した曲がり変形および潰れ変形とは異なり、流路方向における隔壁の欠損により任意の横断面内で空隙を生じる場合にもハニカム構造体

のアイソスタティック強度は低下する。図30Aおよび図30Bに欠損を流路方向に観察した形状を示す。隔壁の欠損は、格子点間の任意の位置で発生する場合もあれば格子点で発生する場合もあり、いずれの場合も欠損数は1と数える。本発明においては、流路方向における隔壁の欠損により任意の横断面内で空隙を生じた隔壁の総数を、好適にはハニカム構造体における全隔壁数の1.0%以下とする。また、最外周から内側に20セル入った全周領域内で流路方向における隔壁の欠損により任意の横断面内で空隙を生じた隔壁の総数を、好適にはハニカム構造体における全隔壁数の0.5%以下とする。図31および図32はそれぞれ、隔壁の壁厚を変えたときの欠損を生じた隔壁の総数とアイソスタティック強度との関係を示すグラフである。図31および図32における上側の曲線は壁厚の厚い隔壁についてのデータを、また、下側の曲線は壁厚の薄い隔壁についてのデータをそれぞれ示す。図31から、欠損を生じた隔壁総数がハニカム構造体における全隔壁数に対して占める割合が1.0%以下となると、アイソスタティック強度が急激に増加する傾向にあることが認められる。また、隔壁欠損の発生箇所との関係について検討すると、図32からは、最外周から内側に20セル入った全周領域内で流路方向における欠損を生じた隔壁の総数が、ハニカム構造体における全隔壁数に対して占める割合が0.5%以下となるとアイソスタティック強度が急激に増加する傾向にあることが認められる。

【0023】なお、前述したところにおいて図示したアイソスタティック強度のデータは全て四角形セル形状で外形がラウンド形状のハニカム構造体によるものであり、三角形および六角形セル形状のハニカム構造体についても同様の結果が得られ、外形がオーバル形状のハニカム構造体についても同様の結果が得られている。

【0024】

【発明の効果】以上詳述したところから明らかなとおり、本発明によれば、一方において、セラミックハニカム触媒における触媒担体としてのハニカム構造体における隔壁を、従来既知のものと対比して薄壁として構成することにより、開口率を高めて圧力損失を低減させると共に、ハニカム構造体を触媒担体として使用する場合に担体の熱容量を低下させるものであり、他方において隔壁の壁厚とハニカム構造体の開口率および／または高密度との間に前述した一定の条件を満足させ、特にハニカム構造体の製造段階で隔壁に生じ得る変形・欠損の度合をそれぞれ定量的に所定の範囲内に維持することにより、隔壁が薄いにも拘わらず、実用上満足すべき圧縮強度特性を実現することが可能となるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例によるセラミックハニカム触媒の全体構成を示す斜視図である。

【図2】セラミックハニカム触媒の触媒担体における流路および隔壁を示す略図である。

【図3】本発明によるセラミックハニカム触媒の触媒担体における壁厚と開口率との関係を示すグラフである。

【図4】本発明によるセラミックハニカム触媒の触媒担体における壁厚と嵩密度との関係を示すグラフである。

【図5】開口率と周壁の変形程度との関係を示すグラフである。

【図6】Aは押出成形直後におけるセラミックハニカム構造体の搬送態様を示す説明図、Bは搬送途上における周壁の局所的な変形を示す説明図である。

【図7】セラミックハニカム構造体における開口率と隔壁間隔との関係を示すグラフである。

【図8】セラミックハニカム触媒の触媒担体における圧力損失特性の測定装置を示す線図である。

【図9】図8の測定装置を使用して測定した圧力損失特性を示すグラフである。

【図10】図8の測定装置を使用して測定した、空気流量を一定としたときの開口率変化に伴う圧力損失の変化を示すグラフである。

【図11】エンジン実機によるハニカム構造体の試験装置を示す線図である。

【図12】図11の測定装置を使用して測定したエンジン出力特性を示すグラフである。

【図13】Aは車両走行試験モードの代表例としてのL A-4モードに基づく車速パターンを示す線図、BはL A-4モードにおける初期505秒間での車速パターンを示す詳細図である。

【図14】L A-4モードにおける初期505秒間でのハイドロカーボン累積排出量を示すグラフである。

【図15】L A-4モードにおける初期505秒間でのハイドロカーボン排出量を示すグラフである。

【図16】ハイドロカーボン排出量と触媒熱容量との関係を示すグラフである。

【図17】各エミッション成分についての浄化効率と触媒熱容量との関係を示すグラフである。

【図18】L A-4モードにおける初期505秒間での触媒担体の温度変化を示すグラフである。

【図19】L A-4モードにおける初期505秒間でのエミッションの排出量を示すグラフである。

*【図20】ハニカム構造体における隔壁の中心線の定義を示す略図である。

【図21】A、BおよびCは、ハニカム構造体における隔壁の曲がり変形の例と、その場合における変形量の説明図である。

【図22】隔壁の変形量（長さ比 L_s/L_n ）の最大値とアイソスタティック強度との関係を示すグラフである。

【図23】一つのハニカムの任意の横断面内における変形を生じた隔壁の発生割合を模式的に示すグラフである。

【図24】長さ比 L_s/L_n が1.10を超え、かつ、1.15以下の隔壁の総数が全隔壁数に占める数量割合（%）とアイソスタティック強度との関係を示すグラフである。

【図25】AおよびBは曲がり変形を生じた隔壁の存在形態を示す説明図である。

【図26】四角形セルを有するハニカム構造体における隔壁の潰れ変形に伴う変形量の説明図である。

【図27】AおよびBは六角形セルを有するハニカム構造体における隔壁の潰れ変形前の状態および潰れ変形後の状態を示す説明図である。

【図28】隔壁の壁厚を変えたときの四角形セルにおける対角線の長さ比 L_{max}/L_{min} とアイソスタティック強度との関係を示すグラフである。

【図29】隔壁の壁厚を変えたときの六角形セルにおける対角線の長さ比 L_{max}/L_{min} とアイソスタティック強度との関係を示すグラフである。

【図30】四角形セルを有するハニカム構造体における隔壁の欠損状態を示す説明図である。

【図31】隔壁の壁厚を変えたときの欠損を生じた隔壁の総数とアイソスタティック強度との関係を示すグラフである。

【図32】隔壁の壁厚を変えたときの欠損を生じた隔壁の総数とアイソスタティック強度との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

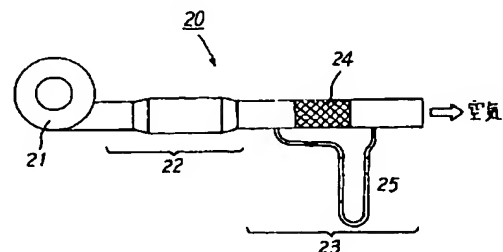
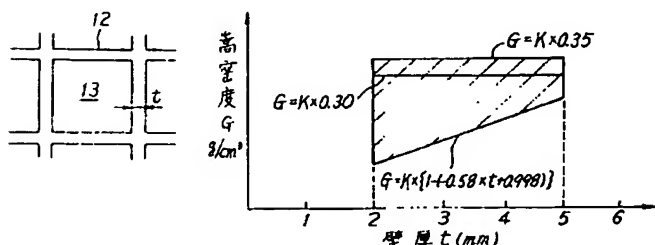
10 セラミックハニカム構造体、11 周壁、12 隔壁、

13 流路

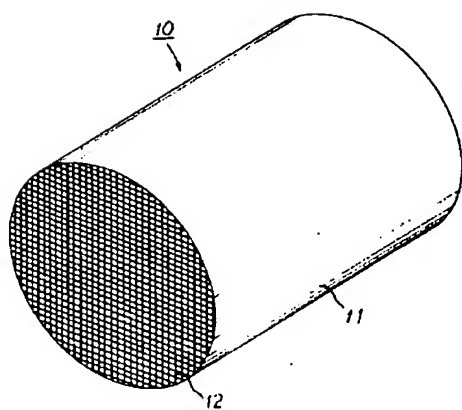
【図2】

【図4】

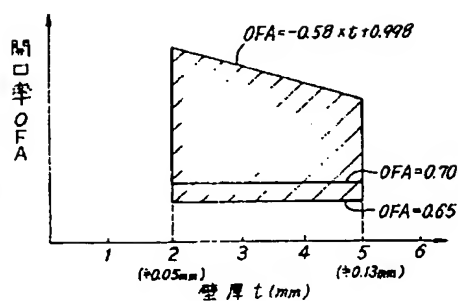
【図8】



【圖1】



【圖3】



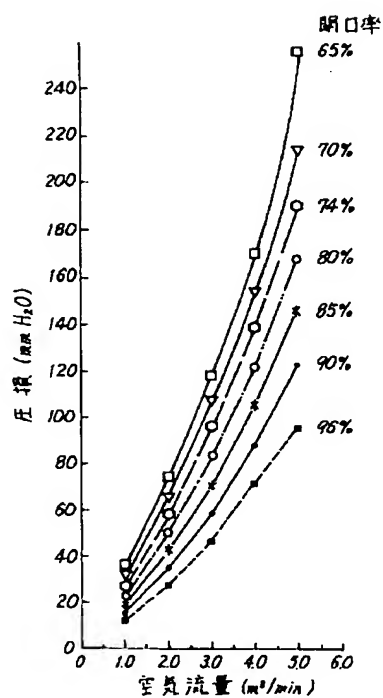
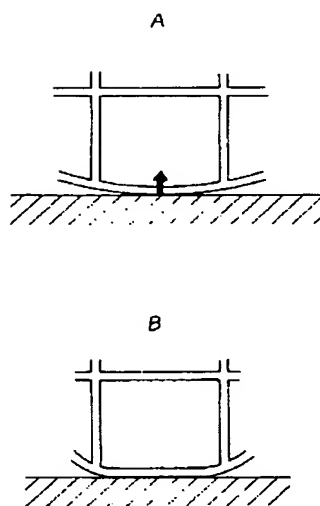
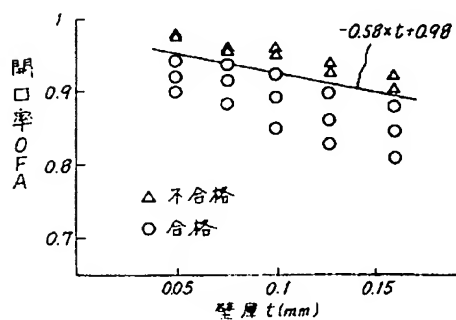
【圖20】



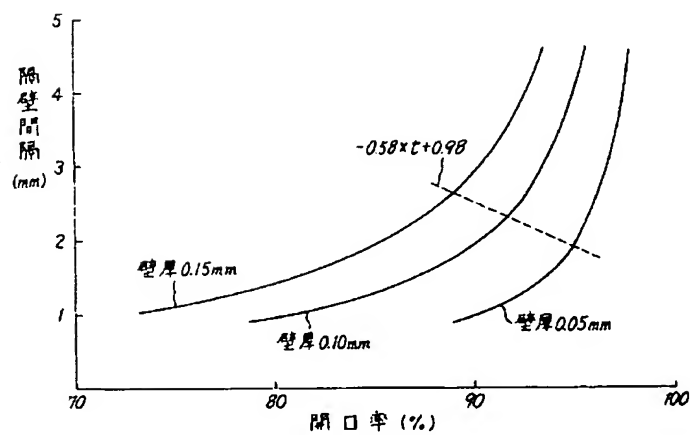
【圖6】

【圖9】

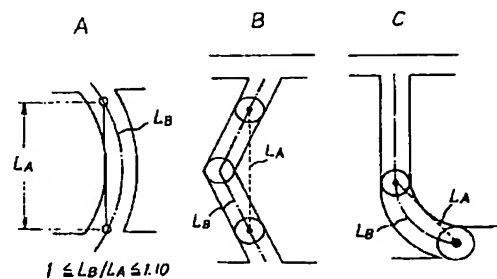
【圖5】



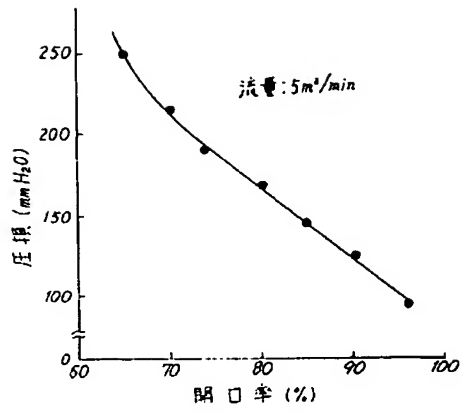
【圖7】



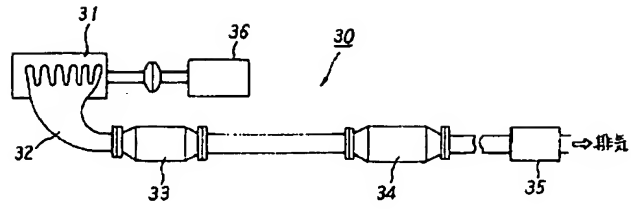
【圖21】



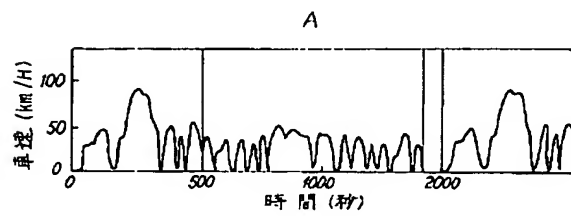
【図10】



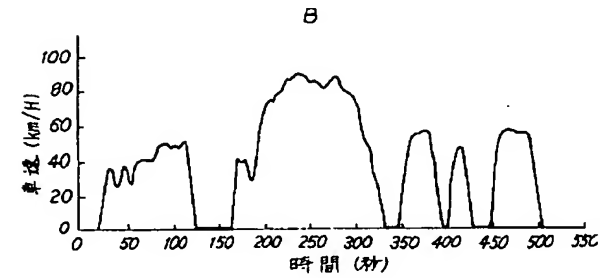
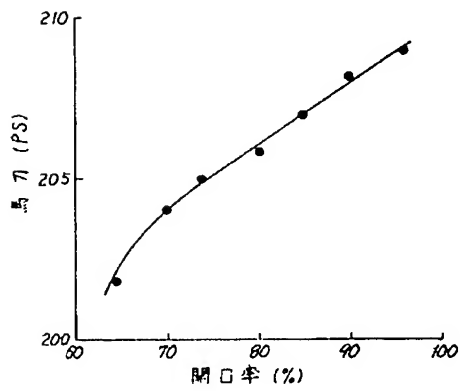
【図11】



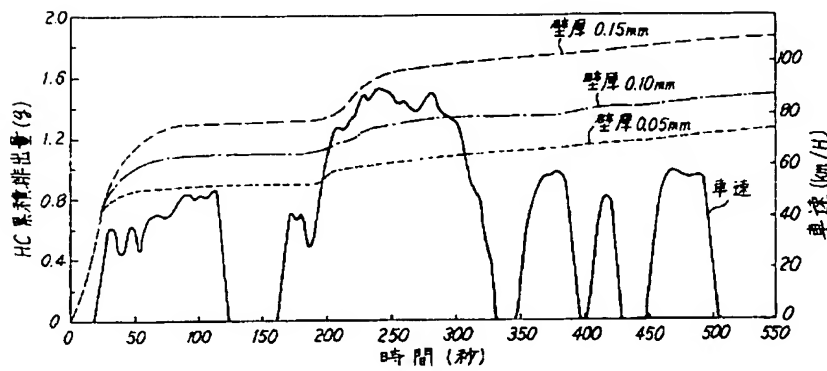
【図13】



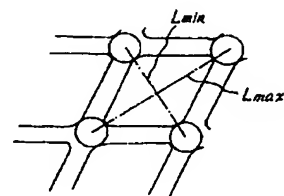
【図12】



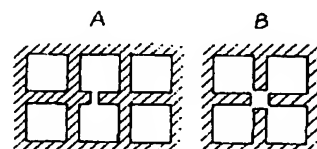
【図14】



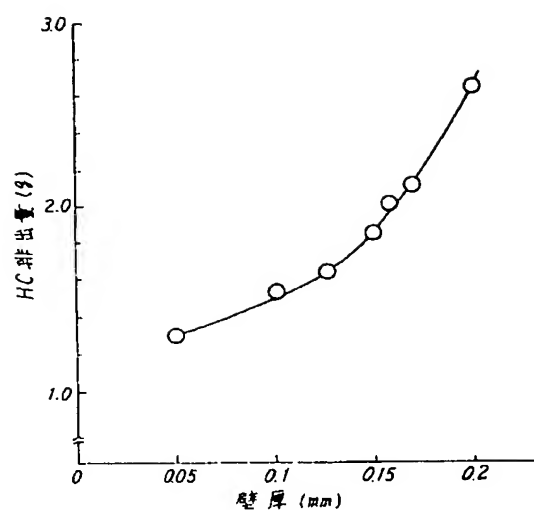
【図26】



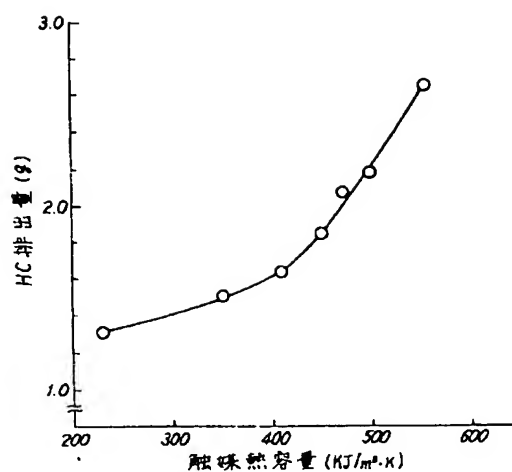
【図30】



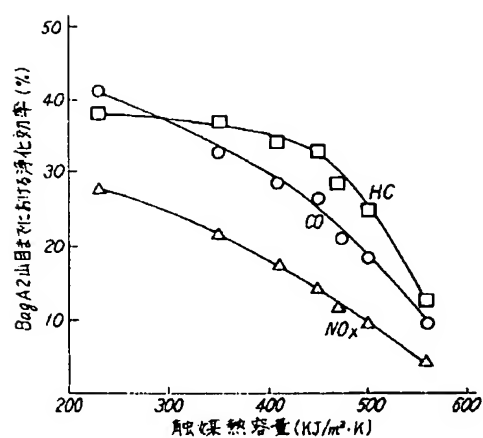
【図15】



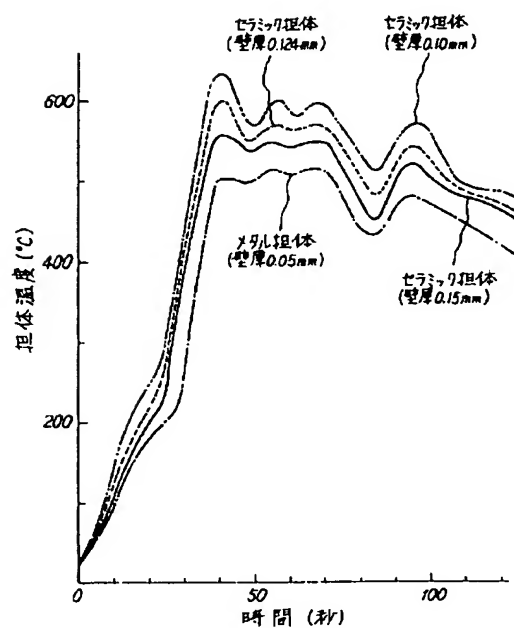
【図16】



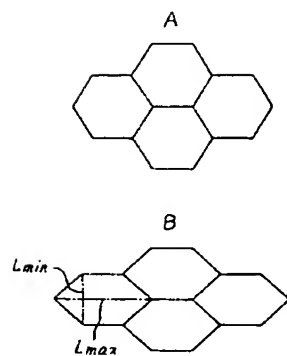
【図17】



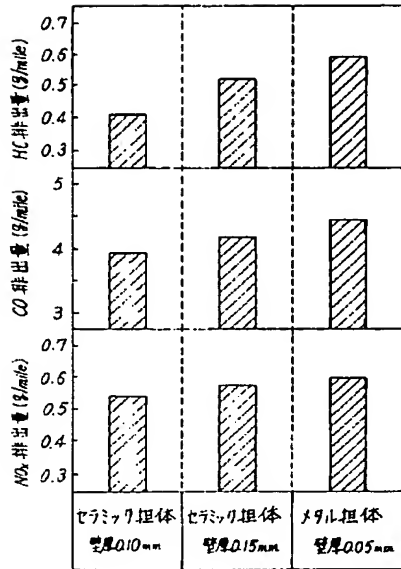
【図18】



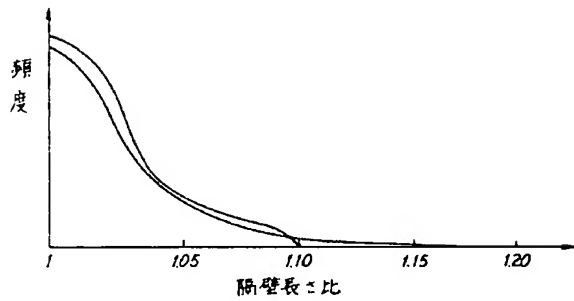
【図27】



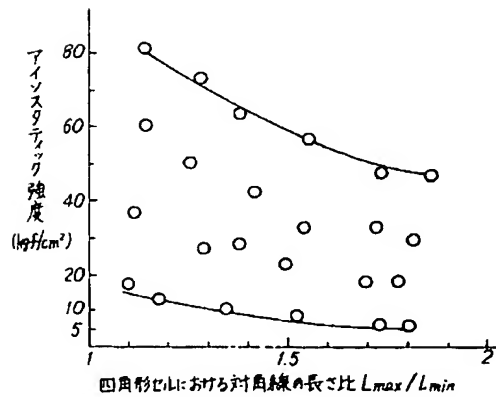
【図19】



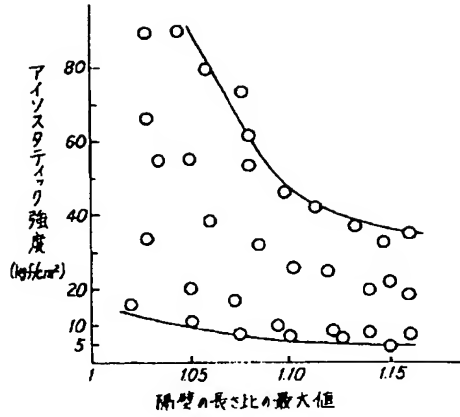
【図23】



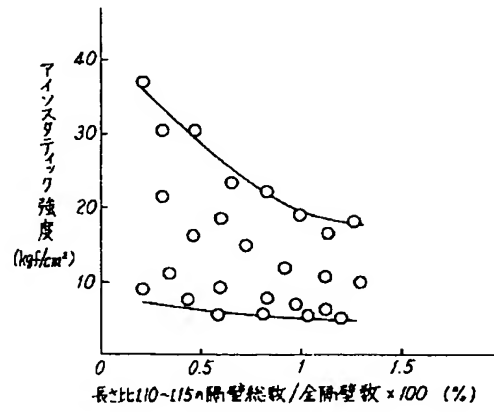
【図28】



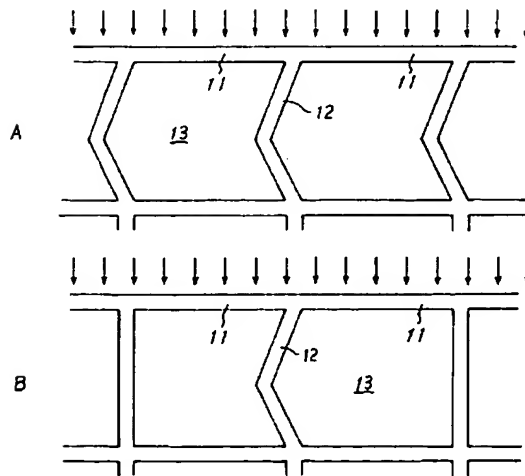
【図22】



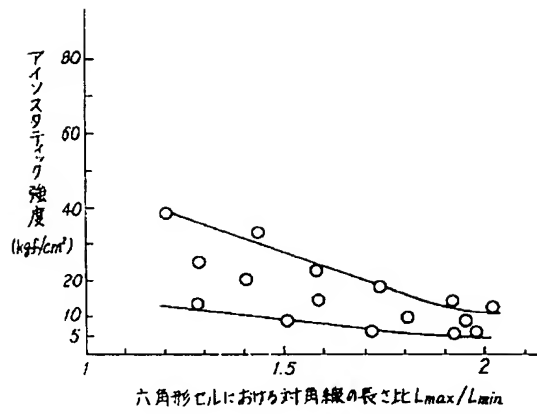
【図24】



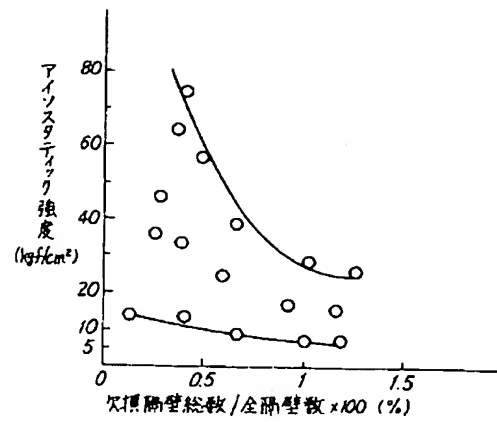
【図25】



【図29】



【図31】



【図32】

